STANFORD UNIV.
AUG
17
19

Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens im Wasser.

—o—

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen medizinischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Karl Heilig

aus Ostrach.

Heidelberg.
Buchdruckerei von D. Straus.
1913.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Heidelberg.

Der Dekan:	Der Referent:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Fleiner.	Prof. Dr. H. Kossel.

Dem Andenken meiner Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens im Wasser.

Da mehr und mehr die Städte und Gemeinden zum Ersatz des oft unzureichenden und der Infektionsgefahr ausgesetzten Quellwassers zur Grundwasserversorgung übergehen, so hat die Frage des Eisengehaltes des Grundwassers, der an vielen Orten ein ganz bedeutender ist, an Wichtigkeit gewonnen.

Das Eisen ist im Grundwasser gewöhnlich als Oxydulsalz und zwar als Bicarbonat in gelöstem Zustande vorhanden. Wird das Wasser an die Oberfläche gefördert, so fällt beim Stehen an der Luft Eisenoxydhydrat aus. Der Eisengehalt des Wassers ist zwar gesundheitlich indifferent, trotzdem verwirft die Hygiene ein Wasser, dessen Gehalt an Eisen über 0,02—0,03 Teile auf 100000 Teile Wasser = $^2/_{10}$—$^3/_{10}$ mgr im Liter hinausgeht. Der zunächst milchige (Ferricarbonat), dann rotbraune Niederschlag macht das Wasser unansehnlich und unappetitlich. Dieser Fehler wird noch vergrößert, wenn sich die rötlich braunen mit Eisen inkrustierten Wucherungen der Crenothrix polyspora im Wasser finden. Außerdem lagert sich der Ocker in den Wasserleitungsröhren ab und bildet dort entweder eine leichtbewegliche Schlammschicht, welche zeitweilig aus den ge-

öffneten Leitungshähnen als rotbraune Masse herausstürzt oder er bildet mit der Crenothrix polyspora feste Knollen und Ballen, welche sogar im Stande sind, die Leitung völlig zu verlegen. Diese Mißstände sowie das unappetitliche Aussehen und der tintenartige Geschmack schreckten die Bevölkerung anfangs von der Benutznng des eisenhaltigen Wassers ab, zumal es für den Hausgebrauch z. B. Reinigen der Wäsche, sowie für Industriezwecke nicht zu gebrauchen war.

Diesen Uebelstand hat man vermeiden gelernt durch die Errichtung von Enteisenungsanlagen. Diese Anlagen sind zwar ziemlich kostspielig, aber notwendig, wenn der Eisengehalt eine gewisse Grenze überschritten hat. Um zu wissen, ob dies der Fall ist, ist die Bestimmung des Eisengehaltes im Wasser durch genaue und doch bequeme Methoden erforderlich.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisengehaltes im Wasser kommt sowohl das maßanalytische Verfahren wie die colorimetrische Bestimmung in Betracht. Da die letztere für Laboratoriumszwecke geeigneter ist und hinreichend genaue Resultate gibt, so wird sie meistens angewandt und zwar verwendet man hierfür den Vergleich in den Hehnerschen Zylindern. Zur quantitativen Eisenbestimmung im Wasser sind folgende zwei Methoden angegeben worden.

I.

Nach Tiemann-Gärtner werden 200 ccm des zu untersuchenden Wassers nach Zusatz von 1 ccm

eisenfreier Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat auf etwa 50 ccm verdampft, bis der Geruch nach freiem Chlor verschwunden ist und hierauf wieder auf 100 ccm destilliertes Wasser aufgefüllt. Andererseits werden 5 ccm einer Ferrisalzlösung von bekanntem Gehalt an Eisen (Vergleichslösung) mit $^1/_2$ ccm concentrierter eisenfreier Salzsäure versetzt und auf 100 ccm destilliertes Wasser aufgefüllt. Dann wird beiden Lösungen je 1 ccm einer 10%igen Rhodan-Kaliumlösung hinzugefügt. Die dadurch eintretenden Färbungen werden in 2 Hehnerschen Zylindern miteinander verglichen, indem man von oben durch die Flüssigkeitssäulen auf eine darunter liegende weiße Fläche sieht.

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß durch die Salzsäure und das Kaliumchlorat die Ferrosalze des zu untersuchendeu Wassers in die Ferrisalze übergeführt werden. Nach Zusatz von Rhodankalium wird die Intensität der Färbung des gebildeten Ferrirhodanits verglichen mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Ferrisalzen, die dadurch hergestellt wird, daß man in destilliertem Wasser unter denselben Bedingungen die gleiche Farbdichte erzeugt wie in dem zu untersuchenden Wasser.

Man bringt die beiden Lösungen in die Hehnerschen Zylinder und läßt aus der Vergleichslösung so viel abfließen bis Farbengleichheit in beiden Gefäßen besteht. Da der Eisengehalt der Vergleichslösung bekannt ist, so kann man aus dem zurückgebliebenen

Volumen der Vergleichslösung den Eisengehalt des zu prüfenden Wassers bestimmen.

Als Vergleichslösung benutzt man eine Ferrisalzlösung, die so stark ist, daß 1 ccm derselben 0,1 mgr Eisen enthält. (Darstellung derselben: 0,898 gr reinen, durch sorgfältiges Pressen zwischen Filtrierpapier von hygroskopischem Wasser befreiten hellvioletten Eisenalaunes [Kaliumferrisulfat $Fe(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$] werden unter Zusatz von wenig Salzsäure in einem Liter Wasser, ohne zu erwärmen, gelöst.)

An Stelle der Hehnerschen Zylinder kann man zum Vergleich der Farbenintensität der beiden Lösungen auch Kolorimeter benutzen. Diese ermöglichen es, beide Lösungen gleichzeitig und unmittelbar nebeneinander zu beobachten, indem durch geeignete optische Vorrichtungen die Strahlen, welche durch die zwei miteinander zu vergleichenden Lösungen gegangen sind, unmittelbar nebeneinander gelagert werden. Hierher gehören die Kolorimeter von Dubosq, C. H. Wolff. Diesen Kolorimetern hafteten jedoch noch einige Nachteile an, so daß es an einem leicht zu handhabenden, zuverlässigen Kolorimeter bisher mangelte.

Neuerdings wurde nun von W. Autenrieth und J. Königsberger ein außerordentlich praktisches Kolorimeter angegeben. Das Prinzip dieses Apparates besteht darin, daß die Farbenreaction der zu untersuchenden Lösung, die in einen Glastrog gefüllt wird, mit einer entsprechend gefärbten Testflüssigkeit,

die sich in einem keilförmigen Gefäße befindet, verglichen wird. Der Vergleichskeil ist mit einer haltbaren Testlösung gefüllt. Mit der Schichtdicke des Keiles wächst natürlich auch die Intensität der Farbe. Der Trog wie der Glaskeil befinden sich in einem kleinen Holzkästchen, das auf der Vorderseite eine spaltförmige Oeffnung hat. Wenn man durch diesen Spalt hineinblickt, so sieht man linkerseits die in dem Glastrog befindliche Untersuchungsflüssigkeit, rechtsseitig den mit der Vergleichslösung gefüllten Glaskeil. Durch eine Helmholzsche Doppelplatte ist noch dafür Sorge getragen, daß die störende Trennungslinie der beiden Flüssigkeiten zum Verschwinden gebracht wird, die beiden Farbbänder also unmittelbar in einander überfließen. Die Ablesung wird so gemacht, daß man das Kolorimeter in 25 cm Abstand in Augenhöhe gegen das freie Tageslicht oder eine gleichmäßig erleuchtete Fläche hält. Durch eine an der Seitenwand des Kästchens angebrachte Schraube läßt sich die Hinterwand des Apparates, die den Vergleichskeil, den Glastrog und eine Millimetereinteilung trägt, verschieben. Ist nun durch Verschieben des Keiles eine Stelle gefunden, bei der in dem Glastrog wie in dem Vergleichskeil die gleiche Farbenintensität besteht, so läßt sich aus der Höhe der Keilstelle die Concentration der Untersuchungsflüssigkeit berechnen, indem der so gefundene Skalenwert der Millimetereinteilung in einer dem Apparat beigegebenen Kurve aufgesucht wird, aus der sich der entsprechende Gehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit direkt ablesen läßt.

Süpfle hat das Autenrieth-Königsbergersche Kolorimeter für hygienische Untersuchungen empfohlen und zwar zur Bestimmung des Eisengehaltes im Trinkwasser, des Ammoniaks und der salpetrigen Säure. Zum Nachweis des Eisens im Trinkwasser mittels des neuen Kolorimeters empfiehlt Süpfle folgende Methode:

II.

50 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 1 ccm concentrierter eisenfreier Salpetersäure einige Minuten erwärmt. 5 ccm dieser Lösung kommen in einen kleinen Mischzylinder von 25 ccm Inhalt; dazu werden 5 ccm einer 10% Rhodankaliumlösung sowie 10 ccm Aether hinzugefügt. Bei kräftigem Schütteln geht eventuell vorhandenes Fe als $Fe(CNS)_3$ mit schöner roter Farbe in den Aether über. Diese gefärbte Aetherlösung wird in den Glastrog übergefüllt, und der beigegebene Keil bis zur Farbengleichheit in beiden Lösungen verschoben.

Um ein Verdunsten der Aetherlösung zu verhüten, bedeckt man den Glastrog mit einer dem Apparat beigegebenen kleinen mattierten Scheibe. Der Vergleichskeil ist mit einer Eisenalaunvergleichslösung geeicht, die 0,899 gr mit Filtrierpapier sorgfältig getrockneten hellvioletten Eisenalaunes sowie 25 ccm concentrierter Schwefelsäure im Liter Wasser enthält; 1 ccm = 0,1 mgr Fe.

Mittels des Keiles können nach Süpfle 0,5—2 mgr Eisen im Liter Wasser nachgewiesen werden; bei Vorhandensein größerer Eisenmengen muß die Wasser-

probe entsprechend verdünnt werden. Wässer, die nur wenig Eisen enthalten, müssen zuerst auf ein entsprechendes Volumen eingedampft werden.

Die Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel bei dieser Methode ist zurückzuführen auf Versuche von Kéler und Lunge, die über die Bestimmung des Eisens in schwefligsaurer Tonerde gearbeitet haben. Sie fanden dabei, daß die Oxydation der Ferrosalze mittels concentrierter eisenfreier Salpetersäure günstige Resultate gab. Sie haben ferner, wie schon vor ihnen Krüß, Morath, Magnanini darauf aufmerksam gemacht, daß die kolorimetrische Bestimmung mit Rhodankalium in ihrer ersten Gestalt, nämlich bei Vergleichung der wässerigen Lösungen ungenau ist, da die Intensität der Färbung schneller als die Concentration abnimmt. Aber Tatlock hatte gezeigt, daß man bessere Ergebnisse bekommt, wenn man das Rhodaneisen durch Ausschütteln mit Aether an diesen überträgt. Kéler und Lunge haben daher das gebildete Ferrirhodanit in Aether ausgeschüttelt und nunmehr die Färbung des Aethers zur kolorimetrischen Bestimmung herangezogen.

Da sich die Eisenbestimmung mit dem Autenrieth-Königsbergerschen Kolorimeter sehr einfach gestaltet, so schien es wünschenswert, an einer Reihe von Wässern mit verschiedenem Gehalt an Eisen die Brauchbarkeit der neuen Methode zu prüfen. Bei der ersten in der oben beschriebenen Weise angestellten Untersuchung ergab sich nun ein auffallender Unterschied, indem das Autenrieth-Königsbergersche

Kolorimeter höhere Zahlen ergab als die Untersuchung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat. Dieselbe Differenz wiederholte sich regelmäßig bei einer Reihe von Untersuchungen, die ich in dieser Richtung mit verschiedenen Wässern aus verschiedenen Gegenden, sowohl der oberrheinischen wie der norddeutschen Tiefebene anstellte. Es wurde absichtlich Wasser aus verschiedenen Gegenden gewählt, weil die Möglichkeit vorhanden war, daß das Zustandekommen der Farbenreaction dadurch beeinträchtigt würde, daß die im Wasser gelösten Eisenverbindungen verschiedene chemische Eigenschaften besäßen, oder daß dem Wasser Substanzen beigegeben wären, die das Eintreten der Farbenreaction beeinflußten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen angeführt.

Wasser aus dem Versuchsbrunnen in der untern Lusshardt für die künftige Grundwasserversorgung der Stadt Heidelberg am 6. März 1912. Temperatur des Wassers 9,6° C, Lufttemperatur 9°. Das Wasser war beim Schöpfen völlig klar, farblos, geruchlos, Geschmack wenig nach Eisen.

Cl 41 mgr i. L.
Härte 13°

I.

Untersuchung im Hehnerschen Zylinder nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat

1,30 mgr Fe i. L.

II.

Untersuchung im Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter nach Behandlung mit Salpetersäure

1,84 mgr Fe i. L.

Wasser aus dem Sammelbrunnen des Wasserwerkes der Stadt Germersheim i. Pf. entnommen am 12. April 1912. Temperatur des Wassers 9,9° C, Lufttemperatur 13° C. Das Wasser war beim Schöpfen völlig klar mit etwas rotbraunen Flocken, farblos, Geruch etwas nach Schwefelwasserstoff, Geschmack bitter.

Cl 28 mgr i. L.
Härte 11°.

I.

Untersuchung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat

1,10 mgr Fe i. L.

II.

Untersuchung im Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter nach Behandlung mit Salpetersäure

1,38 mgr Fe i. L.

Wasser aus dem Sammelbrunnen des alten Wasserwerkes der Stadt Speyer a. Rh. an der

Iggelheimer Landstraße gelegen, entnommen am 3. April 1912. Temperatur des Wassers 9,8° C, Lufttemperatur 13° C. Aussehen bei der Entnahme klar, farblos, Geruch wenig nach Schwefelwasserstoff, Geschmack bitter.

Cl 10 mgr i. L.
Härte 8°.

I.

Untersuchung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat

1,125 mgr Fe i. L.

II.

Untersuchung im Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter nach Behandlung mit Salpetersäure

1,38 mgr Fe i. L.

Wasser aus dem Sammelbrunnen des Wasserwerkes der Stadt Mannheim im Käferthaler Wald, entnommen am 23. März 1912. Wassertemperatur 9,7° C, Lufttemperatur 12,8° C. Aussehen bei der Entnahme völlig klar, farblos, geruchlos, Geschmack gut.

Cl 14 mgr i. L.
Härte 11,8°.

I.

Untersuchung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat

0,218 mgr Fe i. L.

II.

Untersuchung im Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter nach Behandlung mit Salpetersäure

0,290 mgr Fe i. L.

Das Mannheimer Wasserwerk besitzt eine Enteisungsanlage, da die Brunnen z. T. sehr eisenhaltiges Wasser liefern. Bei dem geringen Bedarf an Wasser im Winter werden die stark eisenhaltiges Wasser liefernden Brunnen nicht in Betrieb genommen. Daher der geringe Eisengehalt der untersuchten Proben.

Wasser beim Reinigen der Filter der Enteisenungsanlage der Stadt Mannheim entnommen.

I.

Untersuchung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat

2,40 mgr Fe i. L.

II.

Untersuchung im Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter nach Behandlung mit Salpetersäure

3,44 mgr Fe i. L.

Wasser aus dem Sammelbrunnen des Wasserwerkes der Stadt Worms a. Rh., im Bürstadter

Wald gelegen, entnommen am 15. März 1912, Temperatur des Wassers 9,8° C. Lufttemperatur 12° C. Aussehen bei der Entnahme trübe, deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff, Geschmack bitter.

Cl 18 mgr i. L.
Härte 12,8°.

I.

Untersuchung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat

1,45 mgr Fe i. L.

II.

Untersuchung im Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter nach Behandlung mit Salpetersäure

2,20 mgr Fe i. L.

Wasser aus dem Sammelbrunnen des Wasserwerkes Wannsee-Beelitzhof, entnommen am 15. Mai 1912. Lufttemperatur 17° C, Temperatur des Wassers 9,8° C. Aussehen bei der Entnahme klar mit einigen Flocken, Geruch nach Schwefelwasserstoff, Geschmack bitter.

Cl 40 mgr i. L.
Härte 9,8°.

I.

Untersuchung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat

1,30 mgr Fe i. L.

II.

Untersuchung im Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter nach Behandlung mit Salpetersäure

1,72 mgr Fe i. L.

Wir sehen aus diesen Versuchen, daß in allen Fällen ein Unterschied in den Ergebnissen bei den beiden Verfahren besteht. Um die Ursache dieser Verschiedenheit aufzuklären, kam es zuerst darauf an, das Kolorimeter auf seine Genauigkeit zu prüfen. Zu diesem Zwecke benutzte ich die uns von der ersten Methode her bekannte Eisenalaunvergleichslösung und bestimmte deren Eisengehalt mit dem Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter. Es ergab sich dabei genau der Eisengehalt der Vergleichslösung, nämlich 1 ccm = 0,1 mgr Eisen.

Nachdem ich mich so von der Genauigkeit des Kolorimeters hinreichend überzeugt hatte, mußte ich den Grund anderswo suchen. Ausser durch die Verwendung des Kolorimeters unterscheiden sich die beiden Methoden durch die Art der Oxydation der Ferrosalze. Während bei der ersten Methode Salzsäure und Kaliumchlorat als Oxydationsmittel zur Verwendung kommen, benutzt man nach Süpfle bei der Bestimmung mit dem Kolorimeter Salpetersäure als Oxydationsmittel. Es ergab sich daher die Frage, ob die verschiedene Art der Oxydation für die Differenz verantwortlich zu machen wäre, und hierauf die größere

Genauigkeit bei der Bestimmung mit dem Kolorimeter beruhe.

Um diese Frage zu entscheiden, fertigte ich mir eine Ferrosalzlösung (Ferroammoniumsulfat) von bekanntem Gehalt an Eisen und oxydierte dieselbe nach den beiden Methoden mit Salzsäure und Kaliumchlorat resp. Salpetersäure. Es ergab sich hierbei wieder eine Differenz zugunsten der Oxydation mit Salpetersäure, nur war die Differenz in diesem Falle nicht so groß wie in manchen der untersuchten Wässer, indem die Untersuchung einer 0,2 mgr Eisen enthaltenden wässerigen Lösung von Ferroammoniumsulfats mittels des Kolorimeters genau diesen Wert von 0,2 mgr Fe ergab, während die Bestimmung in den Hehnerschen Zylindern nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat 0,179 mgr Eisen ergab, mithin eine Differenz von 0,021 mgr bestand.

War hierdurch schon genügend bewiesen, daß die Bestimmung mit dem Kolorimeter dank der Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel bessere Resultate ergab, so konnte dies auch noch mit den Hehnerschen Zylindern an einer Reihe von Kontrollversuchen mit den verschiedenen Grundwässern gezeigt werden, indem ich folgendermaßen verfuhr:

100 ccm des zu untersuchenden Wassers wurden mit 2 ccm concentrierter eisenfreier Salpetersäure einige Minuten erwärmt; ferner wurden 5 ccm der schon öfters erwähnten Eisenalaunvergleichslösung mit 1 ccm concentrierter eisenfreier Salpetersäure versetzt und auf 100 ccm destilliertes Wasser aufgefüllt. Hierauf wurde beiden Lösungen je 1 ccm

einer 10% Rhodankaliumlösung hinzugefügt, und die dadurch entstandenen Färbungen in den Hehnerschen Zylindern miteinander verglichen.

Bei diesen in den Hehnerschen Zylindern mit Salpetersäure angestellten Kontrollversuchen ergaben sich so ziemlich dieselben Zahlen, die wir bei den Versuchen mit dem Königsberger-Autenriethschen Kolorimeter erhalten hatten; s. Säule 3 der folgenden Tabelle.

Untersuchtes Wasser	Eisengehalt bestimmt i. d. **Hehner**schen Zyl. n. Oxydat. mit **Salzsäure** und Kaliumchlorat	Eisengehalt bestimmt im **Königsberg. Autenrieth**schen Kolor. nach Oxyd. m. **Salpetersäure**	Eisengehalt bestimmt i. d. **Hehner**schen Zyl. n. Oxydat. mit **Salpetersäure (Kontrollversuch)**
Heidelberg	1,30 mgr i. L.	1,84 mgr i. L.	1,85 mgr i. L.
Germersheim	1,10 „ „	1,38 „ „	1,40 „ „
Speyer	1,125 „ „	1,38 „ „	1,40 „ „
Mannheim	0,218 „ „	0,290 „ „	0,300 „ „
„ Filter	2,400 „ „	3,44 „ „	3,50 „ „
Worms	1,45 „ „	2,20 „ „	2,25 „ „
Wannsee-Beelitzhof	1,30 „ „	1,72 „ „	1,75 „ „

Die etwas höheren Zahlen in Säule 3 der Tabelle sind wohl darauf zurückzuführen, daß in den Hehnerschen Zylindern die Höhe der Flüssigkeitssäule bei der Ablesung eine ganz verschiedene ist

und dadurch die exakte Farbenunterscheidung etwas erschwert wird, während beim Autenrieth-Königsbergerschen Kolorimeter dieser Uebelstand nicht besteht, und so die feinsten Farbennuancen viel besser zu erkennen sind. Aus diesen doppelten Versuchen ersehen wir mit genügender Deutlichkeit, daß die Differenz, die in allen Fällen zwischen Methode I und II besteht, tatsächlich darauf zurückzuführen ist, daß die Ferrosalze nicht bei beiden Methoden gleich gut oxydiert werden, daß die Oxydation mit Salpetersäure die besseren Resultate gibt. Die Tabelle zeigt, daß wenn auch nicht erhebliche, so doch immerhin deutliche Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Untersuchungsmethoden bestehen. Immerhin können auch schon derartige Unterschiede in den Ergebnissen bei der Frage, ob ein Wasserwerk eine Enteisungsanlage braucht oder nicht, eine Rolle spielen.

Es ist daher wünschenswert, ein Verfahren zu benützen, bei dem die Oxydation vollständig eintritt, da man von vornherein nicht wissen kann, ob das Eisen in dem zu untersuchenden Wasser leicht oder schwer zu oxydieren ist. Dieser Forderung entspricht die Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat nicht in genügendem Maße, außerdem ist noch zu beachten, daß bei dieser Art der Oxydation immer einige Minuten vergehen, bis die volle Farbenintensität erreicht wird. Somit ist die Oxydation mit Salpetersäure ohne Zweifel das geeignetere Verfahren.

Wenn demnach die größere Genauigkeit der Eisenbestimmung mittels des Königsberger-Autenriethschen Kolorimeters nicht so sehr auf das Kolorimeter

selbst zurückzuführen, sondern durch die geeignetere Oxydierung bedingt war, so bietet seine Anwendung doch eine Reihe von Vorzügen. So kann die Ablesung mit dem neuen Kolorimeter in weniger als einer Minute gemacht werden, das zeitraubende Fertigen der Vergleichslösung fällt weg, das unsichere Verdünnen der Vergleichslösung bis zur Farbengleichheit ist nicht nötig, der Keil ist ein für alle mal geeicht und mit einer Lösung gefüllt, von der allerdings erwartet werden muß, daß sie sich hält. Alle diese Vorzüge gegenüber der Untersuchungsmethode in den Hehnerschen Zylindern sprechen für die Anwendung des Autenrieth-Königsbergerschen Kolorimeters.

Will man jedoch die Hehnerschen Zylinder zur Eisenbestimmung im Wasser benutzen, so dürfte es sich doch wenigstens empfehlen, an Stelle der Salzsäure und des Kaliumchlorats die Salpetersäure als Oxydationsmittel zu benutzen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. H. Kossel, sowie Herrn Privatdozenten Dr. Laubenheimer für die Anregung und Unterstützung bei der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Literaturangaben.

1. Tiemann-Gärtner's: Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer.
   Braunschweig. Friedrich Vieweg u. Sohn 1895.
2. Ohlmüller-Spitta: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers.
   Berlin. Julius Springer 1910.
3. Kéler und Lunge: Untersuchung über die schwefelsaure Tonerde des Handels.
   Zeitschrift für angewandte Chemie. Jahrgang 1894.
4. Süpfle: Quantitative Bestimmung von Eisen, Ammoniak und salpetriger Säure mittels des Autenrieth-Königsbergerschen Kolorimeters.
   Archiv für Hygiene: Bd. 74 S. 176.

Lebenslauf.

Verfasser ist geboren am 5. Oktober 1888 in Ostrach (Hohenzollern) als Sohn des Kaufmanns Karl Heilig. Er besuchte die Gymnasien zu Sigmaringen und Konstanz, welch letzteres er im Juli 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Er studierte im 1. Semester in Straßburg i. E. Medizin, im 2. Semester in Freiburg i. Br. und genügte dort gleichzeitig seiner Dienstpflicht mit der Waffe im Inf.-Regt. Nr. 113, kehrte im folgenden Semester wieder nach Straßburg zurück, wo er am 14. Juli 1910 die ärztliche Vorprüfung bestand. Das folgende Semester studierte er in Berlin, die drei letzten in Heidelberg, wo er am 21. Dezember 1912 das medizinische Staatsexamen bestand.